

Акустические исследования плавления и затвердевания галлия, введенного в матрицу опала

© J.M. Dereppe*, Б.Ф. Борисов, Е.В. Чарная, А.В. Шеляпин, М.М. Нассар, Ю.А. Кумзеров**

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

*Universite de Louvain D-1348 Louvain La Neuve, Belgium

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 8 апреля 1999 г.)

В окончательной редакции 27 мая 1999 г.)

Проведены акустические исследования процессов кристаллизации и плавления галлия, введенного в опалоподобную матрицу. Обнаружены гистерезисные зависимости скорости и поглощения продольных ультразвуковых волн при фазовых переходах в α - и β -модификациях. Показано, что акустические методы не регистрируют плавление и кристаллизацию в тетрагональной фазе галлия, образующейся в условиях ограниченной геометрии. Получены экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу гетерогенной кристаллизации галлия в порах.

Фазовые переходы в материалах, введенных в пористые стеклянные матрицы с размером пор от единиц до сотен нанометров, вызывают большой интерес в связи с возможностью изучения различных размерных эффектов и роли ограниченной геометрии. В последнее время проводились экспериментальные исследования таких фазовых переходов в пористых стеклах, как переходы в сверхтекучее и в сверхпроводящее состояние, переходы в жидких кристаллах, расслоение в бинарных жидкостях, сегнетоэлектрический фазовый переход, структурные превращения в твердых телах, переход в стеклообразное состояние, процессы газообразования и конденсации (см. ссылки в работе [1]) и фазовый переход плавление–кристаллизация ([1–11] и ссылки в них). Последний тип фазовых переходов изучен преимущественно для жидкостей, смачивающих стеклянную поверхность. Плавление и кристаллизация несмачивающих жидкостей исследованы значительно меньше на примере таких легкоплавких металлов, как ртуть, индий и галлий. Насколько нам известно, существуют всего две работы, посвященные плавлению и кристаллизации в опалах [12,13]. В [12] методом ЯМР получены экспериментальные температурные зависимости концентрации жидкого галлия в искусственном опале. В [13] для аналогичной матрицы наблюдались температурные зависимости рентгеновских спектров кристаллического галлия и электросопротивления образца. Поскольку известно, что акустические методы позволяют получать ценную информацию о фазовых переходах различной природы и в том числе о процессах плавления и кристаллизации, представляется целесообразным проведение акустических исследований опалов в области температур плавления и затвердевания введенных в них металлов. В настоящей работе приводятся результаты таких исследований для галлия.

Матрицы искусственного опала представляет собой кусочно-регулярную плотную упаковку шаров из SiO_2 диаметров около 250 nm. Структура опала детально описана, например, в [14]. Между плотно упакованными

шарами имеются октаэдрические и тетраэдрические полости, размеры которых отличаются примерно в два раза (порядка 100 и 50 nm). Общий объем таких пор составляет около 25% от объема образца. Галлий вводился в матрицу опала под давлением до 9 kbar. Степень заполнения пор, контролируемая по взвешиванию образца, составляла около 85%.

Акустические измерения проводились импульсно-фазовым методом. Исследовались температурные зависимости скорости и затухания продольных ультразвуковых волн относительно их значений при комнатной температуре в интервале от 160 до 320 K на частоте 5 MHz. Погрешность относительных значений скорости $\Delta v/v$ не превышала 10^{-5} , затухания $\Delta\alpha$ — 5%. Образец имел вид параллелепипеда объемом около 1 см³.

На рис. 1 представлены результаты, полученные для зависимости скорости ультразвука от температуры в ходе охлаждения образца до 160 K после его предварительного прогрева до 320 K и последующего нагрева снова до 320 K. Верхняя граница (320 K) такого температурного цикла выбиралась из тех соображений, что, согласно данным рентгеновской дифракции, галлия, внедренного в пористые матрицы [11,13], его плавление заканчивается при существенно более низких температурах порядка температуры плавления обычной объемной α -модификации (303 K). Аналогичная зависимость для коэффициента затухания приведена на рис. 2. На рис. 1,2 отчетливо видны изменения скорости и затухания, соответствующие плавлению и кристаллизации галлия в порах. Акустические аномалии имеют двухступенчатый характер, причем между плавлением и кристаллизацией имеется значительный температурный сдвиг, приводящий к двойной петле гистерезиса. Суммарное изменение скорости ультразвука при фазовых переходах составляет величину порядка 6%, что демонстрирует достаточно высокую чувствительность акустического метода при исследовании плавления и кристаллизации металлов в порах.

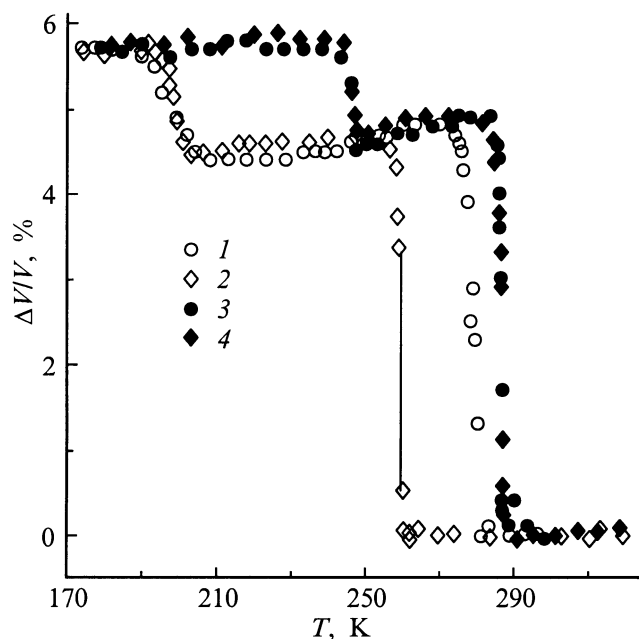


Рис. 1. Температурные зависимости скорости продольных ультразвуковых волн при охлаждении (1, 2) и нагреве (3, 4), полученные для полного цикла (2, 4) и после предварительного нагрева до 303 К (1, 3). Отрезок прямой соединяет две последовательные экспериментальные точки.

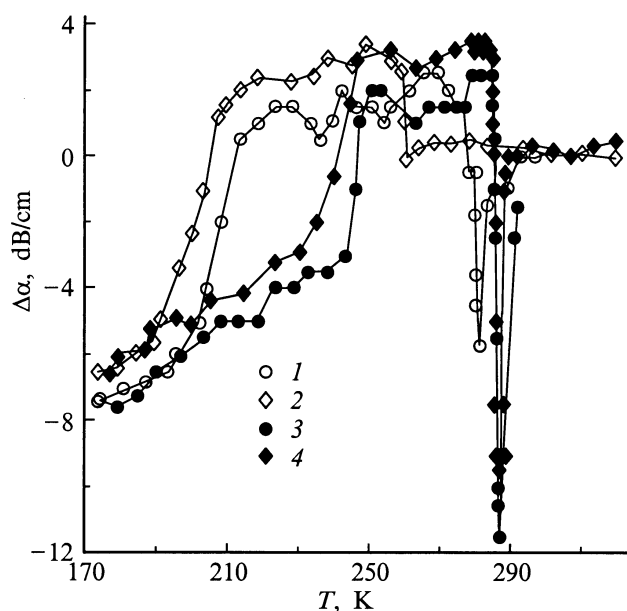


Рис. 2. Температурные зависимости поглощения продольных ультразвуковых волн при охлаждении (1, 2) и нагреве (3, 4), полученные для полного цикла (2, 4) и после предварительного нагрева до 303 К (1, 3). Сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

Области плавления галлия в порах существенно сдвинуты относительно температуры плавления α -модификации объемного галлия. В работе [12], в которой методом ЯМР также наблюдалась двойная петля гистерезиса при изменении количества жидкого галлия в процессе нагрева и охлаждения образца, понижение температуры плавления связывалось с термодинамическим размерным эффектом [15,16], а двойная петля — с наличием в матрице опала пустот двух характерных размеров. Однако в работе [13] методом дифракции рентгеновских лучей было показано, что галлий в матрице опала может кристаллизоваться в трех различных модификациях, одна из которых отличается от известных модификаций объемного галлия и имеет тетрагональную симметрию [17], а две другие совпадают с разупорядоченной α -фазой объемного галлия и с β -фазой, образующейся обычно при сильном переохлаждении объемного жидкого галлия. Фазовые переходы для этих трех модификаций сдвинуты по температуре относительно друг друга. При охлаждении первой (несколько ниже 300 К) начинает отвердевать отличная от объемных фаз тетрагональная модификация, затем вблизи 260 К замерзает α -модификация и ниже 220 К начинает затвердевать β -модификация. При нагреве их плавление заканчивается около 310, 290 и 240 К соответственно. Сравнивая результаты проведенных нами акустических исследований с данными дифракции рентгеновских лучей, нетрудно видеть, что высокотемпературной петле гистерезиса на рис. 1,2 соответствует область плавления–кристаллизации α -модификации галлия, тогда как низкотемпературная петля гистерезиса соответствует фазовым переходам в β -модификации. Вблизи температур начала затвердевания тетрагональной модификации галлия в пустотах опала и окончания ее плавления никаких акустических аномалий нами обнаружено не было. Такой результат может быть интерпретирован двояким образом: либо в исследуемом образце тетрагональная модификация вообще не образуется, либо скорость и затухание ультразвука не чувствительны к ее образованию. Несмотря на то что исследуемый нами образец подобен образцу, изучавшемуся в [13], предположение о различии кристаллических фаз галлия в них имеет основание, так как согласно [11,17,18], в одной из двух идентичных матриц пористого стекла с размером пор 4 нм была обнаружена только тетрагональная модификация, тогда как во второй кроме тетрагональной модификации образовались последовательно еще две другие. По-видимому, незначительные вариации геометрии пор и степени заполнения могут оказывать сильное влияние на структуру твердого галлия в условиях ограниченной геометрии. Для того, чтобы выяснить вопрос о существовании тетрагональной модификации в исследованном нами образце, нами были предприняты акустические исследования при таком варианте термодинамического цикла, когда образец после охлаждения до 175 К затем последовательно нагревался до температур в интервале от 320 до 290 К. В ходе этих исследований выяснилось, что, когда образец охлаждался после предварительного прогрева до температур $310 < T < 320$ К,

зависимости скорости и затухания ультразвука в общих чертах воспроизводили зависимости, представленные на рис. 1, 2 для полного цикла (от 320 до 175 К). Однако после предварительного нагрева до температур, меньших 310 К, затвердевание α -модификации начиналось существенно раньше. Пример для случая нагрева до 303 К показан на рис. 1, 2. Смещение области затвердевания, по-видимому, следует интерпретировать как результат увеличения количества кристаллитов высокотемпературной тетрагональной фазы за счет неполного плавления этой фазы при нагреве ниже 310 К. Такие кристаллиты могут служить центрами кристаллизации α -модификации в пустотах матрицы опала. При этом независимость процесса замерзания β -модификации от температуры предварительного нагрева скорее всего объясняется тем, что примененный нами режим термоциклирования не сказывается на количестве кристаллитов тетрагональной и α -модификаций ниже 250 К. Приведенная выше интерпретация свидетельствует в пользу предположения о нечувствительности акустических методов к образованию тетрагональной фазы галлия в матрице опала, что может быть связано с различными причинами, в том числе с близостью акустических импедансов этой модификации и расплавленного галлия или с небольшим количеством тетрагональной модификации. Следует отметить, что электрическое сопротивление опала, заполненного галлием, оказалось нечувствительным к образованию не только тетрагональной, но и β -модификации в пористой матрице [13].

Проведенные в настоящей работе исследования не выявили явной связи сдвигов температур плавления с наличием двух характерных размеров пустот в опалах. Одно из объяснений такого факта состоит в том, что размер образующихся в порах кристаллитов отличается от размеров пор, как отмечалось для индия и галлия в различных пористых матрицах [10,11,13]. Это затрудняет количественную интерпретацию понижения температур плавления α - и β -модификаций в рамках модели термодинамического размерного эффекта. Для тетрагональной модификации количественная интерпретация в принципе возможна только при сравнении температур плавления для различного размера кристаллитов в разных пористых матрицах, так как такая модификация не образуется ни в объемном галлии, ни в каплях микронного диапазона [19].

На рис. 1, 2 виден температурный гистерезис между затвердеванием и плавлением галлия в опале. Такой гистерезис наблюдался для всех экспериментально исследованных к настоящему времени жидкостей в стеклянных пористых матрицах, как смачивающих, так и несмачивающих. Интерпретация сдвига между плавлением и кристаллизацией в порах противоречива [3,4,11,13,20]. Наиболее естественным представляется предположение, что гистерезис является следствием переохлаждения жидкости. На первый взгляд, такому предположению противоречит высокая воспроизводимость температур затвердевания, специально отмечаемая в большинстве ра-

бот, и независимость температур затвердевания от скорости охлаждения. Эти особенности привели к разработке модели "геометрического замерзания", детально описанной в [3,20]. Согласно модели [3,20], замерзание в порах происходит, когда энергия твердой частицы с учетом поверхностной энергии становится меньше энергии жидкой частицы. Однако такая модель требует для объяснения гистерезиса привлечения дополнительных спекулятивных соображений. Нам представляется, что противоречия между предположением о переохлаждении жидкостей в порах и воспроизводимостью температур затвердевания снимаются, если принять во внимание резкую температурную зависимость зародышеобразования при гомогенной кристаллизации и вероятности кристаллизации на инородных зародышах при гетерогенной кристаллизации [21]. Эта причина, как известно, приводит к воспроизводимому замерзанию объемных жидкостей при том, что оно происходит существенно ниже температур плавления [21]. Центрами гетерогенной кристаллизации могут служить неоднородности внутренней поверхности пористых матриц, окислы, а в случае галлия — кристаллиты других модификаций. Полученные нами данные по увеличению температуры затвердевания α -модификации после снижения температуры предварительного прогрева образца свидетельствуют, таким образом, в пользу гетерогенной кристаллизации переохлажденного расплава. Отметим, что предположение о гетерогенной кристаллизации индия в пористом стекле было высказано в работе [10] по результатам калориметрических исследований.

Отметим также интересную особенность акустических свойств матрицы опала, заполненной галлием: при замерзании и в особенности при плавлении α -модификации наблюдается значительное "просветление" образца, проявляющееся в резком уменьшении коэффициента затухания ультразвука в узком температурном интервале (рис. 2). Такой эффект не был обнаружен при акустических исследованиях пористых стекол, заполненных галлием или другими жидкостями [1,3,5,7,22].

Настоящая работа финансировалась РФФИ (грант № 99-02-16786).

Список литературы

- [1] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, W.-D. Hoffmann, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, C.S. Wur. *Phys. Rev.* **B58**, 9, 5329 (1998).
- [2] J.A. Duffy, N.J. Wilkinson, H.M. Fretwell, M.A. Alam. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1, L27 (1995).
- [3] E. Molz, A.P. Wong, M.H.W. Chan, J.R. Beamish. *Phys. Rev.* **B48**, 9, 5741 (1993).
- [4] J.H. Strange, M. Rahan, E.G. Smith. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 21, 3589 (1993).
- [5] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov, A.K. Radzhabov, A.V. Shelyapin. *Solid State Commun.* **92**, 6, 531 (1994).
- [6] E. Shabanova, E.V. Charnaya, K. Schaumburd, Yu.A. Kumzerov. *Physica* **B229**, 268 (1997).

- [7] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, W.-D. Hoffmann, D. Michel, A.V. Shelyapin, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 16, 3377 (1997).
- [8] Yu.A. Kumzerov, A.A. Nabereznov, S.B. Vakhrushev, B.N. Savenko. *Phys. Rev.* **B52**, 7, 4772 (1995).
- [9] M. Schindler, A. Dertinger, Y. Kondo, F. Pobell. *Phys. Rev.* **B53**, 17, 11 451 (1996).
- [10] K.M. Unruh, T.E. Huber, C.A. Huber. *Phys. Rev.* **B48**, 12, 9021 (1993).
- [11] E.V. Charnaya, C. Tien, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev.* **B58**, 17 11 089 (1998).
- [12] E. Shabanova, E.V. Charnaya, K. Schaumburg, Yu.A. Kumzerov. *J. Magn. Reson.* **A122**, 67 (1996).
- [13] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 32, 7273 (1998).
- [14] V.N. Bogomolov, Yu.A. Kumzerov, S.G. Romanov, V.V. Zhuravlev. *Physica* **C208**, 371 (1993).
- [15] P. Pawlow. *Z. Phys. Chem.* **65**, 545 (1909).
- [16] Э.Л. Нагаев. *УФН* **162**, 9, 49 (1992).
- [17] И.Г. Сорина, С. Тien, Е.В. Чарная, Ю.А. Кумзеров, Л.А. Смирнов. *ФТТ* **40**, 8, 1552 (1998).
- [18] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, J.S. Hwang, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev.* **B54**, 17, 11 880 (1996).
- [19] A.Di Cicco. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 14, 2942 (1998).
- [20] D.D. Awschalom, J. Warnock. In: *Molecular dynamics in restricted geometries* / Ed. by J. Klafter, J.M. Drake. Wiley, N.Y. (1989). С. 351.
- [21] A.R. Ubbelohde. *The molten State of Matter*. Wiley N.Y., (1978).
- [22] Б.Ф. Борисов, М.Р. Грузман, Е.В. Чарная. В кн.: *Акустика неоднородных сред* / Под ред. В.К. Кедринского. Новосибирск (1997). С. 55.